



Propriétés magnétiques d'un oxyde amorphe riche en fer : Fe₂O₃ (30) BaO (45) B₂O₃ (25)

H. Laville, J.M. Friedt, J.C. Bernier, N. Hassanian

► To cite this version:

H. Laville, J.M. Friedt, J.C. Bernier, N. Hassanian. Propriétés magnétiques d'un oxyde amorphe riche en fer : Fe₂O₃ (30) BaO (45) B₂O₃ (25). *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (6), pp.1133-1137. 10.1051/rphysap:019800015060113300 . jpa-00244831

HAL Id: jpa-00244831

<https://hal.science/jpa-00244831>

Submitted on 1 Jan 1980

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

76.80+y — 61.40a — 75.50kj

Propriétés magnétiques d'un oxyde amorphe riche en fer : Fe₂O₃ (30) BaO (45) B₂O₃ (25)

H. Laville (*), J. M. Friedt (**), J. C. Bernier (*) et N. Hassanian (***)

(*) E.N.S.C.S., Département Science des Matériaux, E.R.A. 679,
1, rue Blaise Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex, France

(**) Laboratoire de Chimie Nucléaire, Centre de Recherches Nucléaires, B.P. 20, 67037 Strasbourg Cedex, France

(***) Laboratoire de Structure Electronique du Solide, E.R.A. 100, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France

(Reçu le 20 novembre 1979, accepté le 28 janvier 1980)

Résumé. — La transition magnétique d'un oxyde amorphe riche en fer a été caractérisée par des mesures d'aimantation et susceptibilité magnétique et par spectroscopie Mössbauer de ⁵⁷Fe. On note de fortes interactions antiferromagnétiques dans le verre et un comportement mictomagnétique à basse température. L'ordre magnétique au-dessous de la transition est de nature spéromagnétique.

Abstract. — The magnetic transition of an iron rich amorphous oxide was characterized by magnetization and susceptibility measurements and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. We note strong antiferromagnetic interactions in the glass and a mictomagnetic behaviour at low temperature. The magnetic order observed below the transition is speromagnetic.

1. Introduction. — Les propriétés magnétiques, par l'éventail des renseignements qu'elles fournissent, se sont souvent révélées utiles pour l'étude des solides tant cristallisés qu'amorphes. Citons, entre autres, la détermination des concentrations cationiques dans les ferrites spinelles par les mesures d'aimantation à saturation [1] ou l'identification des entités magnétiques à partir de leur température de Curie. Un très grand nombre de travaux récents a été consacré aux systèmes métalliques amorphes et plus particulièrement à leurs comportements magnétiques spécifiques. Les études des amorphes isolants sont beaucoup moins nombreuses. Nous présentons ici des résultats préliminaires relatifs à la transition magnétique dans un oxyde amorphe riche en fer sur la base de mesures de susceptibilité et d'aimantation ainsi que de spectroscopie Mössbauer de ⁵⁷Fe. Certaines propriétés de ce verre ont déjà été décrites antérieurement [2, 3]. En particulier, lors de la cristallisation apparaissent des grains fins d'hexaferrite de baryum, présentant les phénomènes de superparamagnétisme et une coercitivité importante [3]. Les spectres Mössbauer obtenus dans la phase paramagnétique ont été analysés à l'aide d'une distribution gaussienne de l'éclatement quadrupolaire et d'un déplacement isomérique unique; les spectres magnétiques saturés (à 4,2 K) sont bien décrits en superposant à cette distribution une distribution gaussienne

du champ hyperfin et une orientation aléatoire entre les axes principaux des deux interactions [2]. Le présent exposé sera centré essentiellement sur l'évolution des propriétés magnétiques au voisinage de la température de transition.

Les interactions d'échange magnétique établies dans ce système sont essentiellement négatives, ce qui révèle des couplages dominants de nature antiferromagnétique entre les ions magnétiques Fe³⁺ présents dans le verre. Un ordre antiferromagnétique tridimensionnel classique est *a priori* inconcevable pour un système amorphe, au vu même de l'impossibilité de subdiviser un réseau non cristallin en deux sous-réseaux. Un tel ordre ne peut donc être réalisé au mieux qu'à courte distance.

Les résultats publiés dans la littérature pour des systèmes amorphes présentant des interactions d'échange prédominantes de signe négatif ont mis en évidence la possibilité de comportements magnétiques caractéristiques et complexes. C'est ainsi que pour des systèmes concentrés en ions magnétiques, les résultats de toute une série de mesures (aimantation, susceptibilité, spectroscopie Mössbauer) ont été interprétés selon un modèle de blocage de particules superparamagnétiques isolées consistant en des domaines de spins couplés par des ordres antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques [4, 5]. Les oxydes amorphes ternaires semblent en fait présenter une limite de

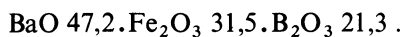
percolation au-delà de laquelle le comportement de microcristallites magnétiques est effectivement établi, tandis qu'au-dessous de cette limite les comportements relèvent plutôt du mictomagnétisme. Le mictomagnétisme a été bien caractérisé et défini dans des systèmes conducteurs comportant les ions magnétiques en concentration modérée (≥ 10 at %) et ne présentant pas de lois d'échelle [6, 7]. Une distinction physique fondamentale entre les comportements mictomagnétique et superparamagnétique correspond à l'existence effective de microcristallites dans le second cas, alors que certains comportements magnétiques sont analogues pour les deux phénomènes.

Pour des systèmes amorphes comportant des concentrations faibles en ions magnétiques ($\lesssim 5\%$), certains résultats expérimentaux indiquent que le comportement magnétique est dominé par la formation d'agrégats des ions magnétiques à l'échelle atomique (dimères ou trimères) et l'effet résultant des couplages entre atomes proches voisins [8, 9].

La possibilité d'un type nouveau d'ordre magnétique, dénommé spémagnétisme, a été démontrée dans les composés amorphes, en particulier un gel de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [10, 11]. Il consiste en une orientation gelée isotrope et aléatoire des spins qui sont corrélés tout au plus entre proches voisins, de sorte que la moyenne $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ prise sur toutes les paires d'ions à une même distance r_{ij} est nulle.

Les aspects théoriques et expérimentaux des phénomènes de verre de spin ou mictomagnétisme dans les systèmes isolants ont fait l'objet d'une revue récente [12]. La possibilité de tels comportements a été soulignée pour des isolants antiferromagnétiques en particulier en présence de désordre atomique ou structural.

2. Résultats expérimentaux. — Le verre étudié dans le présent travail a été préparé par une méthode d'hyper-trempe sur rouleaux sous courant d'argon décrite par ailleurs [3] et possède une concentration molaire nominale : $\text{BaO } 45. \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 30. \text{B}_2\text{O}_3 \text{ } 25$. Les analyses chimiques ont révélé un léger départ de B_2O_3 d'où une composition réelle



La vitrification a été contrôlée par diffraction de rayons X, qui a démontré l'absence de phases cristallines; cette absence a été confirmée par microscopie et diffraction électroniques ainsi que par les études de dévitrification qui montrent que le composé ne cristallise certainement pas au-dessous de 720 K [3].

Les courbes d'aimantation réalisées entre 0 et 5,2 T sur des échantillons préalablement refroidis hors de tout champ magnétique (Fig. 1) révèlent une variation linéaire de l'aimantation en fonction du champ; on note cependant en dessous de 0,5 T une très faible composante de type ferromagnétique. Celle-ci peut être soit intrinsèque au produit, soit être due à la

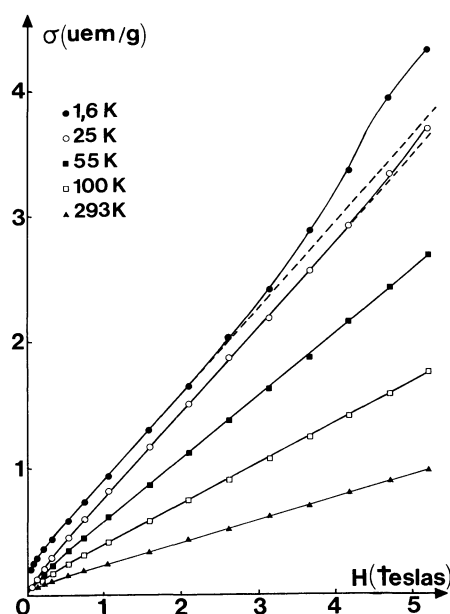


Fig. 1. — Courbes d'aimantation.

[Magnetization curves.]

présence de particules ferrimagnétiques de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ qui auraient pu cristalliser malgré la vitesse de trempe élevée. Dans cette seconde hypothèse, la concentration évaluée à partir des courbes d'aimantation serait de l'ordre de 0,02 %; l'effet d'une telle concentration sur les propriétés magnétiques serait par conséquent négligeable.

On note également aux basses températures ($T \leq 25$ K) et aux champs les plus élevés l'amorce d'une transition métamagnétique due à une réorientation collective des moments électroniques lorsque l'énergie d'interaction avec le champ est suffisante. Le champ disponible est cependant insuffisant pour mener à terme l'étude de cette transition et en tirer de plus amples renseignements.

Les mesures de susceptibilité (Fig. 2) témoignent en particulier de l'influence de l'intensité appliquée. Un large maximum de susceptibilité apparaît en fonction de la température. Quelques dizaines de degrés au-dessus de ce maximum, χ^{-1} varie selon une loi de Curie-Weiss. La constante de Weiss extrapolée (θ) est fortement négative; ceci démontre l'existence de fortes interactions antiferromagnétiques. On note aussi que la dépendance en température de χ^{-1} dévie de la linéarité selon un comportement différent de celui observé habituellement dans un composé antiferromagnétique. Le minimum de l'inverse de susceptibilité en fonction de la température se situe à 12 K si la susceptibilité est déduite de la pente des parties linéaires des courbes d'aimantation. La constante de Curie obtenue pour les températures élevées est 1,52 (à comparer à la valeur théorique $C_i = 4,38$ calculée pour des ions Fe^{3+} libres) et la constante de Weiss extrapolée est -95 K. Sachant que pour des composés amorphes les caractéristiques

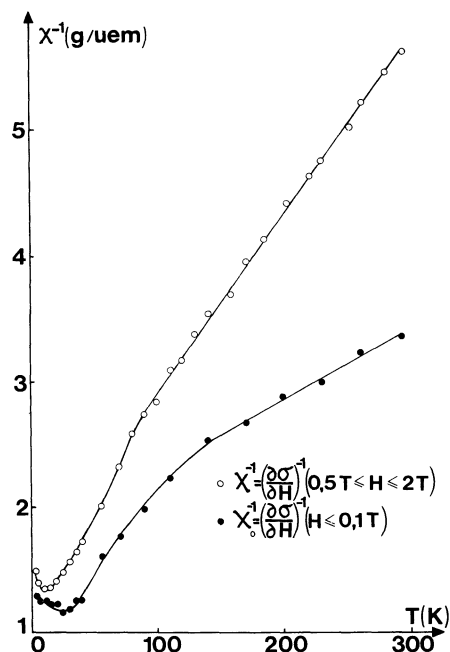
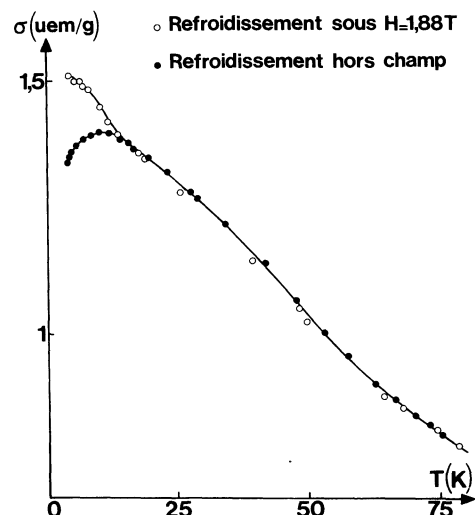


Fig. 2. — Susceptibilité en fonction de la température.

[Susceptibility vs. temperature.]

magnétiques dépendent fortement de la méthode de mesure et, en particulier du champ appliqué, nous avons tracé également (Fig. 2) la courbe correspondant aux pentes à l'origine des courbes d'aimantation, c'est-à-dire $\chi_0^{-1} = f(T)$. On note avec ces données une augmentation de la température du minimum, qui est déplacé à 25 K, tandis que les constantes de Curie et de Weiss deviennent alors respectivement $C = 3,85$ et $\theta = -310$ K. L'interprétation de ces valeurs initiales peut cependant être entachée d'erreur du fait de la possibilité d'une contribution de traces (0,02 %) d'hexaferite de baryum cristallisé.

Les effets du champ appliqué se manifestent aussi par l'intermédiaire de la rémanence (Fig. 3). L'aimantation à champ constant d'un échantillon refroidi hors de tout champ passe en fonction de la température par un maximum à une température voisine de celle du maximum de χ . Si le refroidissement est effectué en présence d'un champ extérieur ce maximum disparaît et l'aimantation augmente de façon monotone lorsque la température diminue. On crée ainsi une thermorémanence unidirectionnelle, qui donne naissance à des cycles d'hystérésis décalés analogues à ceux observés dans les mictomagnétiques. Notons cependant que la susceptibilité $\delta\sigma/\delta H$ n'est pas affectée par cette rémanence. Compte tenu de la disparité des résultats concernant $\chi^{-1}(T)$ et $\chi_0^{-1}(T)$, il est intéressant de comparer les températures de transition obtenues plus haut à celle déduite des mesures de rémanence. On remarque que les courbes $\sigma(T)$ des échantillons refroidis sous champ et en l'absence de champ se confondent à partir de 14 K (Fig. 3). Cette température correspond dans un système mictomagnétique à l'établissement de l'ordre à longue


 Fig. 3. — Aimantation à champ constant ($H = 1,88$ T) en fonction de la température.

[Magnetization vs. temperature at a field of 1.88 T. ○ Cooling in a 1.88 T field. ● Cooling in the absence of field.]

distance et est en bon accord avec celle du minimum de $\chi^{-1}(T)$. Une étude plus détaillée de l'effet du champ de mesure et du champ appliqué lors du refroidissement est requise pour préciser l'influence du champ magnétique sur la température de transition.

La spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe confirme l'existence d'une transition magnétique dans cet échantillon amorphe (Fig. 4). On observe en effet un doublet quadrupolaire élargi par une distribution de l'interaction quadrupolaire dans toute la zone de température comprise entre 670 et 42 K. Au-dessous de cette température, la forme spectrale s'élargit de façon brutale. Les spectres sont complexes entre 40 et 30 K et révèlent la superposition apparente du doublet quadrupolaire original et d'une composante élargie magnétiquement. Au-dessous de 30 K, il subsiste un spectre magnétique seul. L'évolution des spectres en fonction de la température caractérise bien l'existence d'une transition magnétique à 42 K. D'autres mécanismes susceptibles de rendre compte de l'évolution spectrale en fonction de la température, tels que relaxation paramagnétique ou relaxation superparamagnétique de grains fins, sont éliminés par un examen attentif des caractéristiques et par comparaison avec les mesures magnétiques. Les anomalies de largeurs de raies révélées au-dessus de 42 K et au-dessous de 30 K révèlent des distributions des paramètres hyperfins, qui font l'objet de discussions séparées [2, 13].

3. Discussion et conclusion. — Les résultats présentés ci-dessus démontrent sans ambiguïté l'existence d'une transition magnétique dans l'oxyde ternaire amorphe étudié. La valeur fortement négative de la constante de Curie-Weiss extrapolée à partir de la zone paramagnétique révèle un couplage prédominant antiferromagnétique entre les ions Fe^{3+} . Tout comme

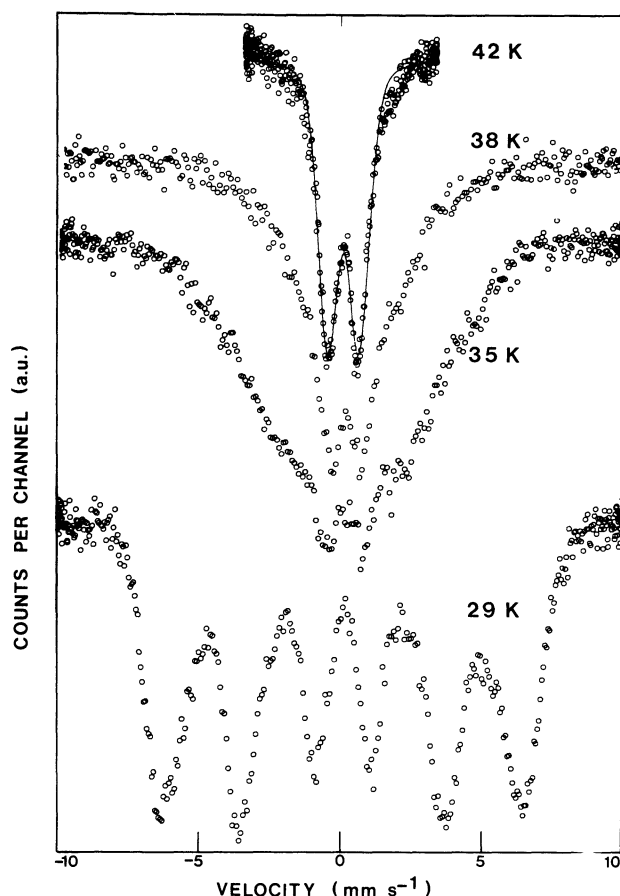


Fig. 4. — Variation des spectres Mössbauer en fonction de la température (42, 38, 35 et 29 K) au voisinage de la transition magnétique. La ligne continue tracée dans le spectre à 42 K correspond au meilleur lissage avec un modèle de distribution gaussienne de l'interaction quadrupolaire.

[Temperature dependence of the Mössbauer spectra in the vicinity of the magnetic transition. The solid line in the 42 K spectrum corresponds to a theoretical fit with a gaussian distribution of the quadrupole splitting.]

dans FeF_3 amorphe [14], la température de transition est anormalement basse au vu de l'importance des interactions d'échange ; ceci correspond probable-

ment à des effets de frustration liés au désordre structural [12, 14].

Les observations remarquables relevées dans le présent travail concernent :

a) La faible valeur de la constante de Curie par rapport à la valeur théorique prévue pour l'ion libre Fe^{3+} ; cette réduction correspond probablement à une large distribution des interactions d'échange, liée à des effets de frustration.

b) L'effet du champ appliqué sur la température du maximum de susceptibilité. Celui-ci est bien connu dans les verres de spins, dans lesquels la température de transition est une fonction décroissante du champ de mesure tandis que la largeur du maximum de susceptibilité en est une fonction croissante.

c) La différence sensible entre la température de transition observée en l'absence de champ par spectroscopie Mössbauer et les températures des maxima de susceptibilité (χ ou χ_0). Cette différence est également normale pour un verre de spin. Elle correspond aux caractéristiques dynamiques différentes des deux méthodes expérimentales.

Les conclusions suivantes relatives à la transition et la nature de la phase magnétique observée dans cet oxyde amorphe peuvent être émises dans l'état actuel des travaux. Il est clair que l'ordre magnétique n'est pas du type antiferromagnétique tridimensionnel classique à longue distance. Le seul fait que la température critique varie avec le champ appliqué permet en effet d'exclure cette possibilité.

La concentration en fer est trop élevée pour invoquer raisonnablement des effets d'agrégats à l'échelle atomique. L'observation par spectroscopie Mössbauer d'un ordre magnétique affectant l'ensemble des atomes de Fe^{3+} à basse température (Fig. 4) et le comportement des spectres Mössbauer en présence d'un champ magnétique dans la phase paramagnétique [8, 13] confirment cette conclusion.

L'hypothèse du superparamagnétisme de grains fins est réfutée par plusieurs résultats expérimentaux. En effet, de tels grains ne sont pas détectés par micro-

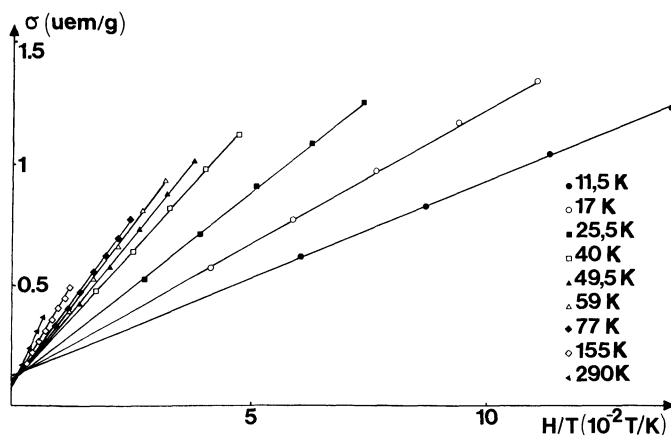


Fig. 5. — Courbes d'aimantation en fonction de H/T .

[Magnetization curves plotted vs. H/T .]

scopie électronique ; par ailleurs, les moments magnétiques effectifs mesurés sont inférieurs aux moments théoriques alors que le superparamagnétisme met en jeu des moments au moins égaux aux moments théoriques [5]. Les courbes d'aimantation en fonction de H/T (Fig. 5) ne se superposent pas comme c'est normalement le cas dans un superparamagnétique, mais au contraire présentent un décalage régulier et monotone. Enfin, nous avons vu par spectroscopie Mössbauer que l'éventuelle coexistence des spectres paramagnétique et magnétique, caractéristique de ce phénomène, est observée sur une plage de température très étroite d'environ 10 degrés entre 30 et 40 K (Fig. 4). Ceci ne serait compatible avec l'hypothèse de particules superparamagnétiques que dans la condition irréaliste d'une taille unique des grains. De plus, la composante magnétique devrait être saturée dès son apparition alors qu'on observe au

contraire une saturation progressive du champ hyperfin au-dessous de 42 K (Fig. 4).

Les résultats présentés ci-dessus, ainsi que ceux obtenus lors de mesures complémentaires qui seront décrites par ailleurs [13], sont fondamentalement en accord avec l'apparition d'une transition micro-magnétique à basse température. La complexité des phénomènes correspond certainement aux effets de frustration et de distribution des interactions d'échange prévisibles dans une situation de désordre structural [12]. Il se forme probablement une phase ordonnée de type spémagnétique consistant en un gel des moments de Fe^{3+} dans des directions aléatoires et sans corrélation à longue distance. Ce type d'ordre serait induit en conséquence d'interactions d'échange dominantes et présentant une distribution, alors que les interactions d'anisotropie sont négligeables, en accord avec la nature orbitale S des ions Fe^{3+} .

Bibliographie

- [1] NEEL, L., *Ann. Phys.* **3** (1948) 137.
- [2] FRIEDT, J. M., BONNENFANT, A., LAVILLE, H., BERNIER, J. C., *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C1-273.
- [3] LAVILLE, H., BERNIER, J. C., *J. Mat. Sci.* (à paraître).
- [4] BUKREY, R. R., KENEALY, P. F., BEARD, G. B. and HOOPEY, H. O., *Phys. Rev.* **B 9** (1974) 1052.
- RECHENBERG, H. R. and DE GRAAF, A. M., *J. Physique Colloq.* **39** (1978) C6-934.
- [5] JACOBS, I. S. and BEAN, C. P. in *Magnetism*, Rado, G. T. and Suhl, H. Edit. (Academic Press. New York) Vol. III (1963), p. 271.
- [6] BECK, P. A., *Progress in Material Science* **23** (1978) 1.
- [7] AMAMOU, A., CAUDRON, R., COSTA, P., FRIEDT, J. M., GAUTIER, F. and LOEGEL, B., *J. Phys. F : Metal Phys.* **6** (1976) 2371.
- [8] MOON, D. W., AITKEN, J. M., Mac CRONE, R. K., CIELOSZYK, G. S., *Phys. and Chem. of Glasses* **16** (1975) 91.
- [9] MABBS, F. E. and MACHIN, D. J., *Magnetism and Transition Metal Complexes* (Chapman and Hall, London) 1973, 170.
- [10] COEY, J. M. D., READMANN, P. W., *Earth and Planetary Science Letters* **21** (1973) 45.
- [11] COEY, J. M. D., *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 1646.
- [12] VILLAIN, J., *Z. Phys. B*, **33** (1979) 31.
- [13] FRIEDT, J. M., LAVILLE, H., BERNIER, J. C., à publier.
- [14] FERREY, G., LECLERC, A. M., DE PAPE, R., MARIOT, J. P., VARRET, F., *Solid State Commun.* **29** (1979) 477.
- FERREY, G., VARRET, F. and COEY, J. M. D., *J. Phys. C, Solid State Phys.* **12** (1979) L 531.